

# BEST AVAILABLE COPY

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
22 de Enero de 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2004/007644 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: C10G 19/02, 7/06

(72) Inventor; e

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2002/000354

(75) Inventor/Solicitante (para US solamente): ANGULO ARAMBURU, Jerónimo [ES/ES]; Severo Ochoa, 4 - PTM, E-28760 Tres Cantos (Madrid) (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:  
15 de Julio de 2002 (15.07.2002)

(74) Mandatario: CARPINTERO LÓPEZ, Francisco; Hertero & Asociados, S.L., Alcalá, 35, E-28014 Madrid (ES).

(25) Idioma de presentación: español

(81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

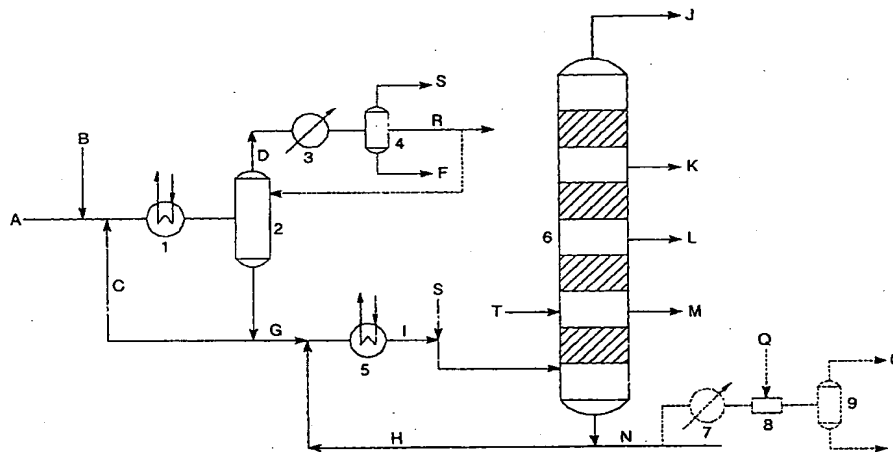
(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): SENER GRUPO DE INGENIERÍA, S.A. [ES/ES]; Severo Ochoa, 4 - PTM, E-28760 Tres Cantos (Madrid) (ES).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD OF REGENERATING USED OILS BY MEANS OF EXTRACTION WITH SOLVENTS

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR ACEITES USADOS POR EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES



(57) Abstract: The invention relates to a method of regenerating used oils of petroleum origin by means of extraction with aliphatic solvents. The inventive method is characterised in that, once the solvent has been eliminated from the extract, it comprises the following processes: a) flash vaporisation, in a continuous manner in the evaporator at atmospheric pressure or close thereto, in order to separate the light ends in the presence of small quantities of a basic compound or a reducing compound or a mixture of both; b) continuous distillation of the bottom liquid obtained in step a) in a vacuum and at a moderate temperatures in a fractionating column, in the presence of a basic compound or a reducing agent or a mixture of both and involving the recirculation from the bottom of the column to the feed of same. In this way, the vacuum gas oil or spindle oil and the lubricating bases are separated by means of lateral extractions while an asphaltic component or fuel oil is separated at the base.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para regenerar aceites usados de origen petrolífero mediante extracción con disolventes alifáticos, caracterizado porque el procedimiento comprende, una vez eliminado el disolvente del extracto, los siguientes tratamientos: a)

[Continúa en la página siguiente]

WO 2004/007644 A1



(84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

— con informe de búsqueda internacional

*Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.*

Vaporización súbita ("flash"), continua en evaporador, a presión atmosférica o próxima a la atmosférica, para separar las fracciones ligeras, en presencia de pequeñas cantidades de un compuesto básico o un compuesto reductor o una mezcla de ambos. b) Destilación continua, en columna de fraccionamiento, del líquido de fondo obtenido en la etapa a), a vacío y temperaturas moderadas; en presencia de un compuesto básico o un agente reductor o una mezcla de ambos; con recirculación de fondo de la columna a la alimentación de la misma; separando por las extracciones laterales el gasóleo de vacío o aceite spindel y las bases lubricantes y por fondo un fuelóleo o componente asfáltico.

PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR ACEITES USADOS POR  
EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES

CAMPO DE LA INVENCION

5

La invención se relaciona, en general, con la regeneración de aceites usados; operación industrial que consiste en recuperar los aceites bases separándolos del resto de los productos y contaminantes, de forma que puedan ser utilizados de nuevo como bases lubricantes. Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento para regenerar aceites usados de origen petrolífero por extracción con disolventes alifáticos, caracterizado porque el procedimiento comprende, una vez eliminado el disolvente del extracto, diferentes etapas de separación.

15

Los aceites refinados de origen petrolífero, que se usan para fabricar lubricantes y otros aceites industriales, se denominan bases lubricantes.

20

Los lubricantes y otros aceites industriales se fabrican mezclando las bases lubricantes con aditivos, algunos de ellos conteniendo metales (Ca, Zn, etc...), que les confieren las cualidades exigidas por el servicio que han de prestar (resistencia a la oxidación, a la cizalladura, y a la temperatura, cualidades emulsificantes y antiespumantes, poca variación de la viscosidad con la temperatura, etc.).

25

30

Los aceites descartados, tras su servicio en motores u otras máquinas, se denominan aceites usados. Contienen las bases lubricantes y los aditivos y sus productos de degradación, (fracciones de petróleo más ligeras como

nafta y gas-oil, y más pesadas como asfaltos y coque);  
asimismo, contienen contaminantes adquiridos durante su  
recogida en talleres y estaciones de petróleo, tales como  
disolventes agua y glicoles.

5

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La separación de los asfaltos, aditivos y productos  
de degradación se realiza normalmente destilando los  
aceites bases a vacío. Este proceso implica calentar el  
aceite usado a más de 300°C, por lo que se producen  
reacciones de craqueo que ensucian los equipos de  
intercambio de calor y de destilación y producen  
corrosión.

15

Para disminuir el ensuciamiento de los equipos en la  
separación de asfaltos y aditivos por destilación, se han  
utilizado varios procedimientos. Así, la patente WO  
9407798 (Viscolube Italiana Spa, 1994), utiliza un  
tratamiento del aceite usado con una base fuerte antes de  
la separación del asfalto y aditivos, realizando dicha  
separación por destilación a vacío moderado (20-30  
mbares) y temperaturas altas (350°C) en las que se rompen  
las moléculas de aditivos. En cambio la patente WO  
9471761 (Sotulub, Túnez, 1994), aunque realiza una serie  
de tratamientos con bases fuertes a 150-250°C antes de la  
separación del asfalto y aditivos, lleva a cabo dicha  
separación por vaporización en régimen de capa fina a  
temperaturas muy moderadas (310°C) y vacío elevado (1  
mbar).

30

Otros procesos ("The Vaxon Process", K. Kenton y J.  
Hedberg, First Intern. Congress on Liquid Waste Refining,  
23 Mayo 1994, S. Francisco) utilizan una serie sucesiva  
de vaporizaciones súbitas.

35

Todos estos procedimientos que separan los asfaltos y aditivos por destilación, necesitan calentar por encima de 300°C, por lo que producen bases lubricantes con olor, color, acidez, corrosión, etc., superiores a las de un aceite base de primer refino, lo que obliga a efectuar un refino final. Tradicionalmente, este refino se venía haciendo con ácido sulfúrico y tierras adsorbentes, pero este proceso está prácticamente abandonado por ser discontinuo, producir residuos sulfonados difíciles de gestionar y resultar costoso. Así, las patentes NL 8306023 (KTI, 1985) o EP 574272 (Chem. Eng. Partners, 1993), entre otros, utilizan sistemas de hidrogenación catalítica.

La hidrogenación catalítica, no obstante, requiere una inversión significativamente alta por lo que se ha intentado su sustitución. Así por ejemplo, la patente DE 343336 (Buss A.G., 1985) somete el aceite antes de la separación de asfaltos y aditivos, por destilación, a un tratamiento con hidróxidos alcalinos a 230-260°C en un reactor cerrado, en tanto que la patente US 4834868 (F.J. Lappin, 1989), realiza el tratamiento con hidróxido alcalino en el relleno de la columna de separación de asfaltos y aditivos. El tratamiento cáustico a 200-300°C, combinado con una oxidación, es realizado después de la separación de los asfaltos y aditivos en la patente WO 9826031 (Sotulub, Túnez, 1994), requiriéndose una destilación final de las bases lubricantes tras el refino cáustico.

Como alternativa a la separación de asfaltos y aditivos por destilación a vacío, se han desarrollado procedimientos de extracción por disolventes líquidos que trabajan a temperaturas próximas a la ambiente, evitándose en gran medida los ensuciamientos y el craqueo

de los asfaltos, aditivos y productos de degradación ya que éstos se separan antes de la destilación de las bases lubricantes. El disolvente más habitualmente empleado es el propano líquido que es utilizado, entre otros, en la patente BE 873451 (Snam Progetti Spa, 1979).

En el desasfaltado con disolvente, el propano extrae, por disolución, preferentemente la nafta, el gas-oil, y las bases lubricantes; y rechaza, por ser insolubles, los asfaltos y el agua en los que quedan retenidos la mayor parte de los aditivos, los productos de degradación y la totalidad del agua y los glicoles. Tras separar el propano por evaporación y reciclarlo, las bases lubricantes extraídas se someten a destilación atmosférica para separar los productos ligeros, y a destilación a vacío para separar gas-oil y bases lubricantes. Estas bases requieren todavía un tratamiento de refinado suave por tierras o hidrogenación para alcanzar la calidad típica de las bases de primer refino. (Patentes de Foster Wheeler Corp. US 433639, solicitada 16-1-74 y L.E. Cutler y E.T. Cutler, US 3919076, Nov. 11, 1975).

Aún cuando la separación previa de los asfaltos y aditivos, a temperaturas moderadas mediante el desasfaltado con disolventes, mejora los problemas de ensuciamiento, estos aún persisten porque una parte pequeña de los aditivos se extrae con el propano. Por ello, se han introducido pretratamientos químicos antes del desasfaltado con compuestos básicos y catalizadores de transferencia de fase, (J. Krzykowski, M.R. Williams, PCT US/99/116600) para aumentar la eficacia de la separación de los aditivos en el desasfaltado, que han aliviado los problemas de ensuciamiento pero no los han eliminado totalmente.

### OBJETIVOS DE LA INVENCION

Los procesos actuales de desasfaltado por extracción con disolventes alifáticos (propano, etc.) se caracterizan, pues, por requerir las siguientes etapas que se esquematizan en la fig. 1, (tecnología anterior):

1. Desasfaltado con disolventes (con o sin pretratamiento químico).

2. Separación de los productos ligeros por destilación a presión atmosférica.

3. Separación del gas-oil y las bases por destilación a vacío.

4. Refinado de las bases (tierras adsorbentes, hidrogenación, etc.).

La presente invención tiene por objeto mejorar la destilación atmosférica (fase 2) y la destilación a vacío (fase 3) del aceite usado después de la extracción con propano, de forma que el proceso pueda funcionar de forma continua, sin paradas frecuentes para limpiezas y sin sufrir corrosiones en los equipos.

Es también objeto del proceso de la invención conseguir un nivel de calidad en los aceites base destilados a vacío, comparable con los aceites de primer refino de forma que no se necesite el refino final por tierras adsorbentes o por destilación (fase 4).

Es igualmente un objetivo del procedimiento de la invención evitar los problemas de contaminación por residuos sólidos, aguas residuales y olores, que

presentan los métodos actualmente utilizados en la extracción por disolventes.

Finalmente el procedimiento de la invención consigue estos objetivos sin el empleo de equipos o técnicas costosas de inversión o mantenimiento como son la hidrogenación catalítica o la destilación en capa fina a alto vacío.

#### 10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha encontrado, que pueden disminuirse drásticamente los ensuciamientos de los intercambiadores de calor de la destilación y contribuir a la mejora de las características de los aceites base, si los aceites  
15 usados desasfaltados con propano líquido se destilan, de forma que se alcancen temperaturas moderadas, bajos porcentajes de vaporización en los cambiadores y elevada velocidad lineal por los tubos de los intercambiadores. A  
20 este fin, se sustituye la tradicional torre de destilación atmosférica por una vaporación súbita ("flash") y se realiza la destilación a vacío a temperatura moderada, utilizando en la destilación a vacío una recirculación de líquido a la alimentación.

25 La presente invención proporciona un procedimiento para regenerar aceites usados de origen petrolífero por extracción con disolventes alifáticos, caracterizado porque el procedimiento comprende, una vez eliminado el  
30 disolvente del extracto, los siguientes tratamientos:

a) Vaporización súbita ("flash"), continua en evaporador, a presión atmosférica o próxima a la atmosférica, para separar las fracciones ligeras,  
35 en presencia de pequeñas cantidades de un compuesto



básico o un compuesto reductor o una mezcla de ambos.

5           b) Destilación continua, en columna de fraccionamiento, del líquido de fondo obtenido en la etapa a), a vacío y temperaturas moderadas; en presencia de un compuesto básico o un agente reductor o una mezcla de ambos; con recirculación de fondo de la columna a la alimentación de la misma; separando por las 10 extracciones laterales el gasóleo de vacío o aceite spindel y las bases lubricantes y por fondo un fuelóleo o componente asfáltico.

15           Así, la destilación a presión atmosférica, denominada vaporización súbita ("flash"), se realiza en el procedimiento de la invención precalentando el extracto del desasfaltado, y llevando la mezcla a un recipiente separador de vapor y líquido.

20           Este sistema se ha mostrado mucho más eficaz que la destilación en columna de relleno o de platos, utilizada en la tecnología anterior o tradicional, que requiere un hervidor de fondo, en el que el líquido se somete a 25 temperaturas de 250 - 300 °C para producir vapores en la sección de agotamiento de la columna, con lo que a dichas temperaturas se produce un rápido ensuciamiento del hervidor y del fondo de la columna.

30           Análogamente, la destilación fraccionada a vacío se realiza, en el procedimiento de la invención, a vacío y temperaturas moderadas, utilizando rellenos de baja pérdida de carga, lo que permite que la temperatura a que están sometidas las bases en la destilación sean 35 inferiores a 350°C

Estas condiciones representan una notable ventaja frente al desasfaltado por destilación con temperaturas de 350 °C que producen ensuciamiento en los cambiadores de calor y craqueado en las bases lubricantes, afectando a sus propiedades y haciendo necesario el refino por hidrogenación.

La vaporación súbita de la etapa a) se puede efectuar a temperaturas comprendidas entre 150°C y 260°C, preferiblemente 220°C, y a presión atmosférica o próxima a la atmosférica. El extracto del desasfaltado, o alimentación, se calienta preferentemente a temperaturas comprendidas entre 150°C y 250°C en un intercambiador de calor mediante un agente calefactor o fluido térmico a temperaturas comprendidas entre 250°C y 320°C. A continuación se realiza una separación líquido-vapor, con o sin reflujo de las fracciones ligeras a la cabeza del separador.

Preferiblemente, el líquido separado en la vaporación súbita de la etapa a) se recircula a la alimentación, estando la relación de la corriente de recirculación a la corriente de alimentación comprendida entre 0.5 y 5, expresada en peso.

La destilación continua de la etapa b) se puede efectuar a temperaturas comprendidas entre 310° y 335°C, y a una presión comprendida entre 2 y 8 mbares. El vacío se produce preferentemente mediante una bomba mecánica cuyos gases y vapores se incineran en un horno con ayuda de combustibles líquidos o gaseosos. El calentamiento de la alimentación a la columna de destilación a vacío se realiza preferentemente en un cambiador de calor de tubos y carcasa, siendo el agente calefactor un aceite térmico a temperaturas comprendidas entre 350°C y 390°C.

Por otra parte la presión del procedimiento de la invención es superior a la típica de los procesos de vaporización en película fina (1 milibar) con lo que se reduce notablemente el tamaño y la complejidad de los equipos.

El nivel de presión reducida utilizado en la destilación a vacío (alrededor de 2 a 8 mbares), se consigue con bombas de vacío, sistema que se prefiere al de eyectores de vapor, para evitar la producción de volúmenes importantes de agua condensada contaminada y de olor desagradable que complica los dispositivos de prevención de contaminación. Los gases de salida de la bomba de vacío se conducen a un horno de gas o de combustibles líquidos donde se queman para eliminar las trazas de productos que producen olor.

El ensuciamiento de los tubos de los cambiadores de calor de la destilación a presión atmosférica y a presión reducida se favorece, si la pared de dichos tubos alcanza temperaturas altas. Para paliar este efecto se evita el calentamiento directo de los tubos con gases de combustión en hornos. La calefacción se realiza preferentemente en intercambiadores de calor con un fluido térmico intermedio, que en el caso de la destilación atmosférica se circula por el exterior de los tubos a unos 250 - 320 °C y en la destilación a presión reducida a unos 350 - 390 °C.

Asimismo, la recirculación del líquido de la destilación atmosférica o la recirculación del líquido del fondo de la destilación a presión reducida producen dos efectos beneficiosos en los tubos de los intercambiadores de calor:

a) Aumentan la velocidad lineal y el régimen turbulento en los mismos evitando puntos calientes de las paredes de los tubos y deposiciones en la superficie de los tubos.

5

b) Aumentan la relación líquido-vapor, disminuyendo el porcentaje de volumen ocupado por los vapores y evitando que se produzcan puntos calientes en las zonas de superficie de los tubos en contacto con el vapor, donde el coeficiente de transmisión de calor del lado del proceso es más bajo y con ello la probabilidad de deposiciones en las superficie de los tubos.

10

15

Por consiguiente, las condiciones de destilación del proceso de la invención y particularmente las de la destilación a vacío, permiten evitar el ensuciamiento y las reacciones de craqueado así como la utilización de equipos excesivamente grandes, como ocurre con las tecnologías anteriores.

20

Se ha descubierto, asimismo, que cuando el producto extraído con disolventes alifáticos, se destila en condiciones moderadas de temperatura, en presencia de un producto básico (hidróxido alcalino), se mejoran notablemente las características de los aceites base, al par que aumenta la limpieza del sistema y desaparece la corrosión.

25

30

La utilización de pequeñas cantidades de hidróxidos alcalinos después de separar los asfaltos no ha sido descrita en los procesos de regeneración de aceites usados por extracción con propano.

Las temperaturas de reacción de los hidróxidos alcalinos en otros procesos de regeneración que no utilizan la extracción con disolventes, oscilan entre 200-300°C y se realiza antes o durante la separación de los asfaltos, requiriéndose normalmente un equipo donde el aceite y el hidróxido se mezclan y reaccionan. En el procedimiento de la invención el tratamiento realizado con un agente básico después de la separación de los asfaltos tiene características y condiciones distintas, tal como se explica a continuación:

- a) El agente básico, introducido generalmente como un hidróxido alcalino en solución acuosa concentrada, pierde el agua en la destilación atmosférica, convirtiéndose en un producto anhidro con mayor actividad. La eliminación del agua evita tener que utilizar equipos de alta presión, equivalente a la presión de vapor de agua a 200 - 300 °C.
- b) El producto anhidro se desplaza hacia la columna de destilación fraccionada a vacío, donde alcanza temperaturas de 310 a 335 °C, rango en el que la velocidad de reacción es muy superior a las descritas en otros procesos, por lo que el efecto de refinado es muy superior.
- c) A esas temperaturas y con producto anhidro no se requieren dispositivos de mezcla o equipos de reacción, por lo que basta realizar la destilación en presencia de pequeñas cantidades de agente básico para conseguir el efecto deseado. Las reacciones se realizan preferentemente en el circuito del fondo de la

columna de vacío y la recirculación de esta a la alimentación de la columna.

5 Se ha encontrado, asimismo, que la adición de  
pequeñas cantidades de un agente reductor, y en  
particular de la hidracina, en la destilación contribuye  
a mejorar la calidad de las bases lubricantes obtenidas.  
Aunque es conocido el empleo de la hidracina para  
10 eliminar el oxígeno molecular del agua de calderas,  
formando agua y  $N_2$  molecular, así como la utilización de  
la hidracina como reductor en reacciones orgánicas, no se  
ha encontrado ninguna referencia de su utilización en el  
refino de aceites lubricantes. No obstante, se conoce  
15 que, a las temperaturas de destilación a vacío, es decir,  
por encima de 270 °C, la hidracina descompone en  $H_2$  y  $N_2$ .  
Finalmente, dado que el producto básico empleado, tras su  
recorrido por la zona de vaporización súbita, y por la  
destilación fraccionada a vacío, acaba en el producto de  
20 fondo, que se emplea como fuelóleo o como asfalto, se ha  
ideado un procedimiento de extracción de dicho producto  
con agua, que permite su recuperación y la reducción del  
contenido alcalino en el producto del fondo de la columna  
de destilación.

25 En una realización particular de la invención, el  
producto del fondo de la columna de destilación a vacío  
de la fase b) es enfriado, preferentemente a temperaturas  
comprendidas entre 80 y 160°C, y extraído con agua a  
presión superior a la tensión de vapor de agua,  
30 correspondiente a la temperatura empleada, para disolver  
y recuperar el compuesto básico y para reducir el  
contenido del mismo en el producto de fondo de la columna  
En otra realización particular de la invención, la  
destilación continua en columna de fraccionamiento de la  
35 etapa b) se realiza en dos o más recipientes en serie.

Se ha comprobado que, la aplicación conjunta y simultánea de estos fundamentos, en la forma que se ilustra en la descripción y en los ejemplos, da lugar a unos resultados que no pueden obtenerse por la acción individual de cada uno de ellos.

La aplicación de los fundamentos, tal como se describe en esta memoria, permite conseguir los objetivos indicados anteriormente, que no cumplen los procedimientos existentes de regeneración de aceites por extracción con disolventes.

#### DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 2 anexa, esquematiza gráficamente el procedimiento de la invención, que se describe a continuación:

La corriente de aceite usado desasfaltado A, al que se le adiciona, el reactivo básico B, se mezcla con la corriente de circulación del fondo del recipiente de vaporización súbita C, se precalienta a temperaturas preferentemente comprendidas entre 180° y 260° C en el intercambiador de calor (1), donde se produce una mezcla de vapor y líquido.

Esta mezcla se separa en el recipiente (2) obteniéndose por cabeza los vapores D de hidrocarburos ligeros y disolventes y agua, que se condensan en forma líquida en el refrigerante (3) y se separan en (4) en una fase de hidrocarburos R, en el agua que F que se recoge por fondo y en gases incondensables S que salen por cabeza. Opcionalmente una parte de R puede utilizarse como reflujo en (2) para evitar que las fracciones pesadas sean arrastradas y salgan por cabeza de (2).

Una parte C del fondo del separador (2) se recircula y se mezcla con A para disminuir el porcentaje de vaporización en (1) y aumentar la velocidad lineal por los tubos de (1), lo que permite controlar el ensuciamiento de los tubos por deposición de fracciones pesadas y contaminantes. La relación en peso de C a A está comprendida generalmente entre 1 y 5.

El resto G del fondo del separador, mezclado con la recirculación de H de fondo de la destilación fraccionada se calienta en el cambiador de calor (5) a temperaturas moderadas, preferentemente comprendidas entre 315 y 335 °C. La mezcla vapor-líquido I se introduce en la zona de evaporación súbita ("flash") de la columna (6). Esta trabaja a presión reducida (generalmente entre 2 y 10 mbares en cabeza) y está diseñada con lechos de relleno de baja pérdida de carga de forma que la presión de fondo esté generalmente comprendida entre 10 y 20 mbares, lo que permite alcanzar las temperaturas indicadas anteriormente en la zona de evaporación súbita.

La columna de fraccionamiento puede diseñarse de forma que se obtengan de dos a cinco extracciones laterales. En la figura 1 se muestra un diseño de tres extracciones correspondientes a las producciones de un gas-oil de vacío o una base de aceite spindel K, un aceite base ligero L y un aceite base pesado M, que se envían a los depósitos de almacenamiento respectivos.

El producto de fondo de la columna de fraccionamiento (6) se divide en dos corrientes. La corriente N es la producción de fuelóleo que puede utilizarse también como aditivo y fluidizante del asfalto y que se envía a almacenamiento; y la corriente H que se utiliza como recirculación de la alimentación G a la columna de destilación fraccionada, para conseguir controlar el



ensuciamiento de los tubos del intercambiador (5) al disminuir el porcentaje de vaporización y aumentar la velocidad lineal por los tubos.

5 El aditivo reductor puede añadirse solo o en mezcla con el aditivo básico en varios puntos de la instalación indicado como B, S y T. La mayor eficacia se consigue añadiendo el aditivo básico en B y el hidrogenante en el reflujo de aceite pesado T o en la zona de vaporización súbita S.

10 Opcionalmente, el agente básico, que recorre la instalación por el cambiador (1), el separador (2), el cambiador (5) y el fondo de la torre (6) saliendo en mezcla con el petróleo N, puede ser extraído con agua y recirculado a B. Para ello la corriente N de fondo de la columna (6), se enfría en el cambiador (7), añadiéndole agua Q mediante un mezclador (8). La fase acuosa del hidróxido alcalino P se separa de la fase orgánica del fuelóleo en el separador (9).

15 El esquema de la figura 1 tiene por objeto describir, de forma simplificada, un procedimiento anterior según el estado de la técnica.

25

#### EJEMPLOS

Ejemplo n° 1: (procedimiento anterior del estado de la técnica)

30

Como aceite usado se utiliza un producto de las siguientes características:

- Color ..... oscuro
- Punto de inflamación C.O.C. .... 165 °C

- Viscosidad (ASTM D445) a 100 °C ..... 12.6 cst
- H<sub>2</sub>O (ASTM D95) ..... 4.5 %
- Metales ..... 3500 ppm
- Destilación ASTM D 1160
  - Punto inicial ..... 224.5
  - Punto final ..... 527.7
  - Volumen destilado ..... 89.0

5

10

15

1000 kgs/h de este aceite se extraen con 2500 kgs/h de propano líquido en un sistema continuo de acuerdo con lo indicado en la patente PCT US/99/116600. La mezcla se bombea continuamente a un separador de fases. De la parte superior se extrae continuamente la solución propánica que, por destilación del propano, deja 890 kgs/h de extracto.

20

De la parte inferior se bombea la fase acuosa y asfáltica a un evaporador, obteniéndose por cabeza 45 kgs/h de agua con alto contenido en DQO que se envía a depuración, y por fondo, 65 kgs/h de un producto asfáltico que engloba los aditivos y otros contaminantes.

25

30

El extracto, obtenido en el desasfaltado con disolventes, se bombea a razón de 890 kgs/h a una columna de destilación atmosférica, obteniendo por cabeza 15 kgs/h de fracción ligera del rango de destilación de la gasolina y por fondo 875 kgs/h de un producto que todavía contiene 15 kgs/h de fracción ligera. El hervidor de fondo de esta columna calentada con aceite térmico a 375°C, para mantener 300 °C en el fondo de la misma, requiere frecuentes limpiezas.

El producto de fondo, obtenido en la columna de destilación atmosférica, se bombea a caudal de 875

litros/hora a través de un haz tubular calentado con los humos de combustión de gas natural para conseguir una temperatura de 345 °C y se introduce en una columna de destilación fraccionada, en cuya parte superior la presión es de 20 mbares.

Se obtienen:

60 kgs/h de gas-oil de vacío  
350 kgs/h de aceite ligero  
310 kgs/h de aceite pesado  
135 kgs/h de fueloil

Los aceites bases tienen las siguientes características:

	<u>Aceite ligero</u>	<u>Aceite pesado</u>
Viscosidad a 100 °C (ASTM D445)	5.07	8.05
Color (ASTM D1500)	4	5
Acidez (mg KOH/gr)	>0.10	>0.10

El haz tubular de alimentación de la columna de destilación a vacío requiere limpieza cada 7 - 15 días y el relleno de la columna debe ser limpiado cada seis semanas.

Este ejemplo muestra también que los aceites bases obtenidos con la tecnología anterior de extracción por disolventes requieren un refinado final, ya que su color y acidez no son satisfactorios.

Efectivamente, si los aceites base anteriores se tratan a 140°C, durante 15 minutos, con un 5% en peso de

tierra absorbente (conteniendo CaO), el color se reduce en 2 puntos y la acidez queda en 0.04 mg KOH/gr.

Ejemplo n° 2 (procedimiento según la invención):

5

1.000 gr del mismo aceite usado descrito en el ejemplo n° 1 se extraen con propano, tal como se indica en dicho ejemplo, obteniendo, tras la separación del propano 890 kgs/h de extracto que se bombea juntamente con 900 kgs/h del líquido de recirculación a través de un cambiador de calor calentado con fluido térmico a 275 °C, hasta una temperatura de 225 °C. La mezcla resultante se conduce a un separador vapor-líquido a presión atmosférica. Por cabeza se obtienen 30 kgs. de fracciones ligeras del rango de destilación de la gasolina y del queroseno. Por fondo se obtienen 1760 kgs/h que apenas contienen fracciones ligeras, de las que 900 kgs/h se recirculan a la alimentación.

20

El producto de fondo de la vaporización atmosférica, 860 kgs/h, se mezcla con 3500 kgs/h de fondo de la columna de vacío y se calienta en un cambiador de calor de carcasa y tubos con aceite térmico a 370 °C hasta una temperatura de 325 °C, introduciéndolo posteriormente en la columna de vacío de relleno con baja pérdida de carga. La presión en su parte superior es de 5 mbares y en la parte inferior de 12 mbares.

30

Se obtienen:

30 kgs/h de aceite spindel  
370 kgs/h de aceite ligero  
310 kgs/h de aceite pesado

140 kgs/h de fuel-oil

Los aceites bases tienen las siguientes características:

	<u>Aceite ligero</u>	<u>Aceite pesado</u>
Color	2.5	3.0
Acidez (mg KOH/gr)	0.10	0.10

El cambiador de alimentación de la columna de vacío se mantiene en servicio durante largo tiempo sin necesidad de limpieza.

El ejemplo muestra que el diseño y la operación de la destilación del producto extraído según las condiciones del procedimiento mejorado, aumenta notablemente la operatividad y mejora las propiedades de los aceites base, aunque aún no se llega a la calidad típica de los aceites de primer refino.

Ejemplo n° 3 (procedimiento según la invención):

En el ejemplo n° 2 se introduce una corriente de solución de hidróxido potásico al 50% conjuntamente con el extracto que se bombea a la vaporización atmosférica. Las características de los aceites bases mejoran a medida que aumenta la aditivación según se observa en la tabla siguiente:

Aceite ligero

<u>KOH en gr/kg de extracto</u>	<u>Color</u>	<u>Acidez</u>
2.5	2.0	0.09
3.5	1.5+	0.06
5.0	1.5	0.03

Aceite pesado

<u>KOH en gr/kg de extracto</u>	<u>Color</u>	<u>Acidez</u>
2.5	2.5	0.08
3.5	2.0+	0.05
5.0	2.0	0.02

Este ejemplo muestra cómo el diseño y operación de la destilación del extracto propánico de acuerdo con el procedimiento según la invención, juntamente con la destilación en presencia de una base fuerte en proporción adecuada, permite conseguir las características típicas de los aceites base de productos de primer refino.

Ejemplo n° 4 (procedimiento según la invención):

En el ejemplo n° 2, se introducen 4.0 gr de KOH/kg de extracto en la alimentación a la vaporización atmosférica y 0.2 gr. de hidracina/kg de extracto en el reflujo del aceite pesado de la columna de destilación, obteniéndose bases de las siguientes características:

		<u>Aceite ligero</u>	<u>Aceite pesado</u>
	Color (ASTM D 500)	<1.5	<2.0
	Agua (Karl-Fisher) %	<0.01	<0.01
5	Viscosidad (ASTD D 445), cst a 100 °C	5.3	8.0
	Acidez (mg KOH/gr)	0.03	0.02
	Corrosión a la lámina de cobre (ASTM D 130)	1 a	1 a
10	Índice de Viscosidad (ASTM D 2270)	>100	>100
	Carbono Ramsbotton (%) (ASTM D 524)	<0.05	<0.05
	Punto de anilina (°C)	102	106
	Carbono aromático (%)	8.9	8.1
	Carbono parafínico (%)	69.5	71.8
15	Carbono nafténico (%)	21.6	20.1

Este ejemplo muestra que la adición de hidracina en la destilación realizada en presencia de un compuesto básico, de acuerdo con el procedimiento mejorado, contribuye a conseguir las características típicas de los aceites base de primer refino.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para regenerar aceites usados de origen petrolífero por extracción con disolventes alifáticos, caracterizado porque el procedimiento comprende, una vez eliminado el disolvente del extracto, los siguientes tratamientos:

a) Vaporización súbita ("flash"), continua en evaporador, a presión atmosférica o próxima a la atmosférica, para separar las fracciones ligeras, en presencia de pequeñas cantidades de un compuesto básico o un compuesto reductor o una mezcla de ambos.

b) Destilación continua, en columna de fraccionamiento, del líquido de fondo obtenido en la etapa a), a vacío y temperaturas moderadas; en presencia de un compuesto básico o un agente reductor o una mezcla de ambos; con recirculación de fondo de la columna a la alimentación de la misma; separando por las extracciones laterales el gasóleo de vacío o aceite spindel y las bases lubricantes y por fondo un fuelóleo o componente asfáltico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la vaporización súbita de la etapa a) se efectúa a temperaturas comprendidas entre 150° y 260 °C, preferiblemente 220°C, y presión atmosférica o próxima a la atmosférica; y en el que la etapa b) se efectúa a temperaturas comprendidas entre 310° y 335°C y presión comprendida entre 2 y 8 mbares en la cabeza de columna.



- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2 en el que el compuesto básico es un hidróxido alcalino o una mezcla de hidróxidos alcalinos; y el agente reductor es hidracina; y en el que el compuesto básico se emplea en concentraciones inferiores a 10 gr. por kg. del producto extraído con disolventes y el compuesto reductor en cantidades inferiores a 5 gr. por cada kg. de producto extraído con disolventes.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el que la vaporización súbita ("flash") de la etapa a), se realiza calentando la alimentación a temperaturas comprendidas entre 150 - 250 °C en un intercambiador de calor mediante un fluido térmico a 250 - 320 °C y realizando a continuación una separación líquido-vapor, con o sin reflujo de las fracciones ligeras a la cabeza del separador.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que el líquido separado en vaporización súbita ("flash") de la etapa a) se recircula a la alimentación, estando la relación de la corriente de recirculación a la corriente de alimentación comprendida entre 0.5 y 5, expresada en peso.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que como agente calefactor del intercambiador de calor de la alimentación a la vaporización súbita ("flash") de la etapa a) se utiliza un fluido térmico a temperaturas de 250 a 320 °C.
- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que el vacío de la columna de destilación fraccionada de la etapa b) se produce mediante una

bomba mecánica cuyos gases y vapores se incineran en un horno con ayuda de combustibles líquidos o gaseosos.

- 5           8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que la relación de la corriente de recirculación de fondo de columna fraccionadora a la corriente de alimentación a la columna de la etapa b) está comprendida entre 1 y 10, expresada en peso.
- 10
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que el calentamiento de la alimentación a la columna de destilación en vacío, de la etapa b), se realiza en un cambiador de calor de tubos y carcasa,
- 15           siendo el agente calefactor un aceite térmico a temperaturas comprendidas entre 350 °C y 390 °C.
- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que el producto del fondo de la columna de destilación a vacío de la fase b) es enfriado,
- 20           preferentemente a temperaturas comprendidas entre 80 y 160 °C, y extraído con agua a presión superior a la tensión de vapor de agua, correspondiente a la temperatura empleada, para disolver y recuperar el
- 25           compuesto básico y para reducir el contenido del mismo en el producto de fondo de la columna.
- 11.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que la destilación continua en columna de fraccionamiento de la etapa b) se realiza en dos o
- 30           más recipientes en serie.
- 35

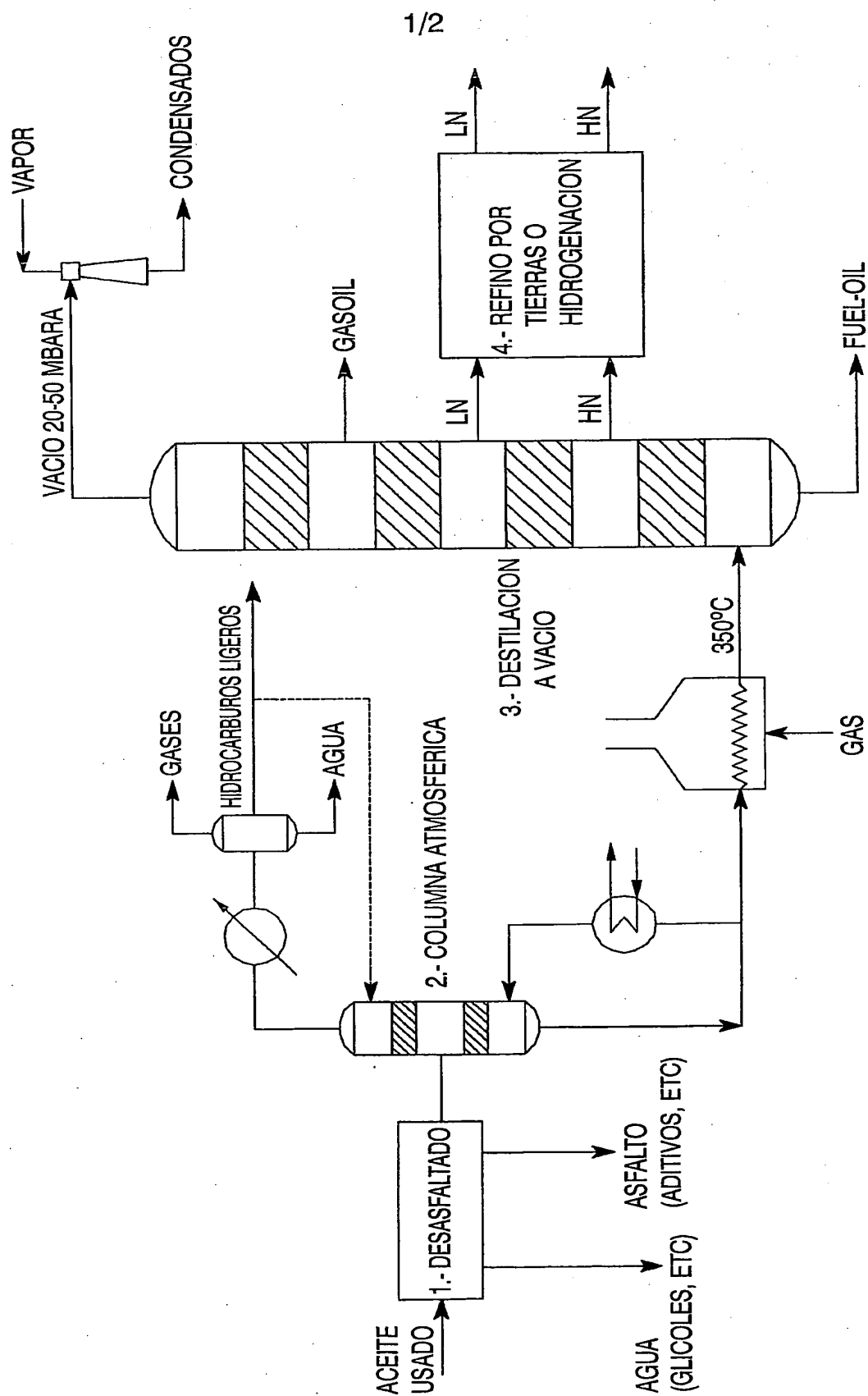


FIG.1

2/2

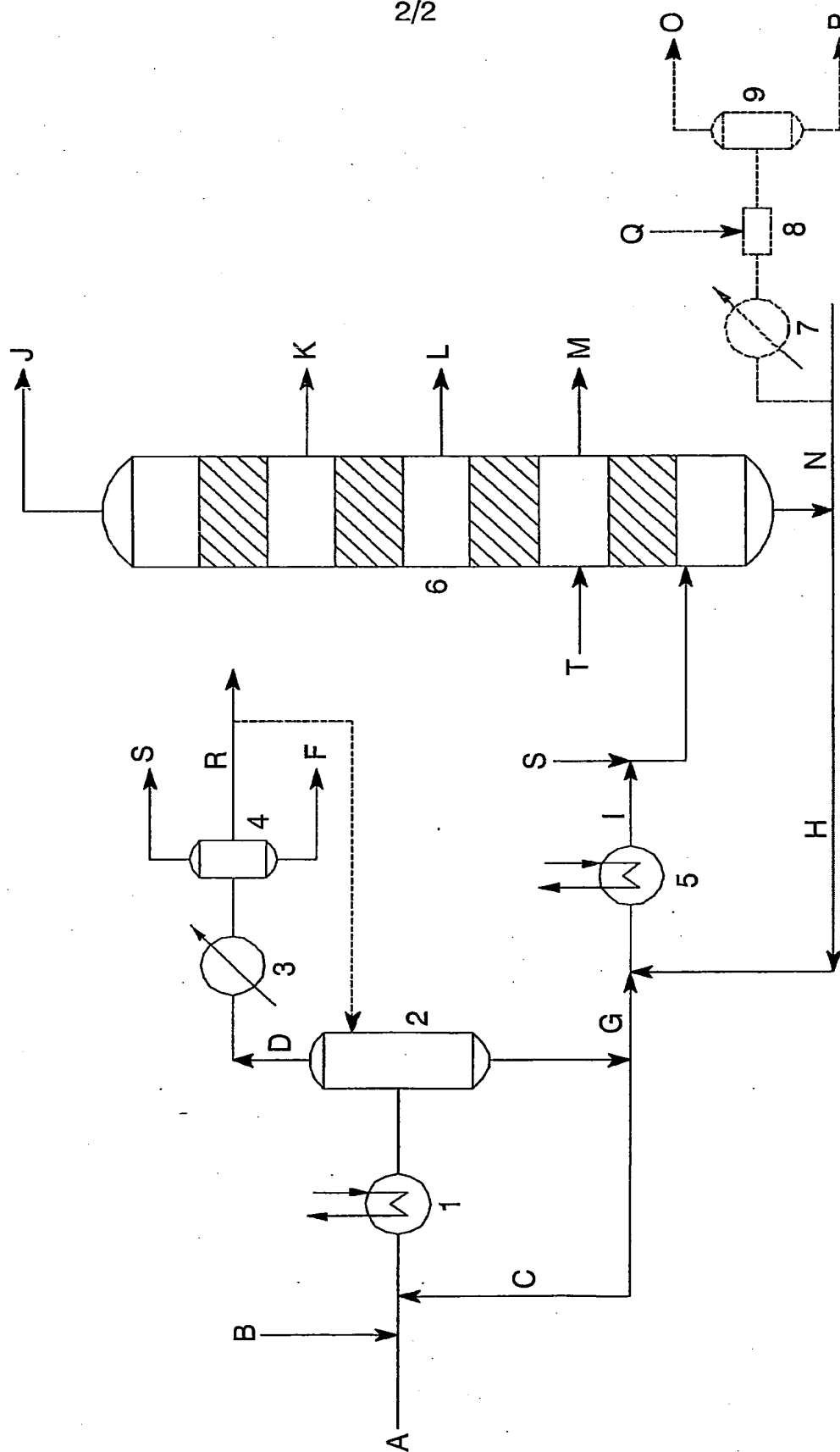


FIG.2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 02/00354

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INT. cl7 C10G 19/02, C10G 7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

INT. cl7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

OEPMPAT, EPODOC, WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2124879 T (SOCIETE TUNISIENNE DE LUBRIFIANTS-SOTULUB) 16.02.1999; page 2, lines 42-57; page 3, line 60-page 4, line 15, claim 1	1
A	US 3565791 A (MAIZUS SOLFRED, UROUHART KENNETH) 23.02.1971; column 4, line 28-column 5, line 3	1-11
A	US 3791965 A (HINDMAN G, FITZSIMONS O, RADDEN C) 12.02.1974; column 2 and 3; column 7, lines 3-12	1-11
A	GB 2022131 A (DESGUSSA) 12.12.1979; the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2002 (06.12.02)

Date of mailing of the international search report

9 January 2003 (09.01.03)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 02/00354

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2124879 T	16.02.1999	WO 9421761 A CA 2159006 A FR 2703067 AB AU 6285794 A PL 310803 A EP 690903 AB CZ 9502433 A HU 72015 A BG 100012 A OA 10185 A RU 2107716 C HU 215167 B AT 173490 T DE 69414699 D,T DK 690903 T PL 178021 B RO 116092 B BG 63637 B	29.09.1994 29.09.1994 30.09.1994 11.10.1994 08.01.1996 10.01.1996 17.01.1996 28.03.1996 29.11.1996 18.12.1996 27.03.1998 28.10.1998 15.12.1998 24.12.1998 02.08.1999 29.02.2000 30.10.2000 31.07.2002
US 3565791 A	23.02.1971	NONE	
US 3791965 A	12.02.1974	BE 797818 A	05.10.1973
GB 2022131 AB	12.12.1979	BR 7902448 A SE 7903696 A AU 4445079 A JP 54142206 A DE 2818521 A FR 2424314 A ZA 7901361 A US 4252637 A IT 1119278 B	23.10.1979 28.10.1979 01.11.1979 06.11.1979 08.11.1979 23.11.1979 30.04.1980 24.02.1981 10.03.1986

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES 02/00354

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> C10G 19/02, C10G 7/06

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)  
CIP<sup>7</sup> C10G

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

OEPMPT, EPODOC, WPI

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	ES 2124879 T (SOCIETE TUNISIENNE DE LUBRIFIANTS-SOTULUB) 16.02.1999; Página 2, líneas 42-57; página 3, línea 60- página 4, línea 15, reivindicación 1.	1
A	US 3565791 A (MAIZUS SOLFRED, URQUHART KENNETH) 23.02.1971; columna 4, línea 28- columna 5, línea 3.	1-11
A	US 3791965 A ( HINDMAN G, FITZSIMONS O, RADDEN C) 12.02.1974; columna 2 y 3; columna 7, líneas 3-12	1-11
A	GB 2022131 A (DESGUSSA) 12.12.1979; todo el documento.	1-11

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 6 diciembre 2002 (06.12.2002)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

09 ENE 2003 09.01.03

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado

C/Panamá, 1, 28071-Madrid, España.  
nº de fax +34 91 3495304

Alicia COLOMER NIEVES

nº de teléfono + 34 91 34 95542

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES 02/00354

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
ES 2124879 T	16.02.1999	WO 9421761 A CA 2159006 A FR 2703067 AB AU 6285794 A PL 310803 A EP 690903 AB CZ 9502433 A HU 72015 A BG 100012 A OA 10185 A RU 2107716 C HU 215167 B AT 173490 T DE 69414699 D,T DK 690903 T PL 178021 B RO 116092 B BG 63637 B	29.09.1994 29.09.1994 30.09.1994 11.10.1994 08.01.1996 10.01.1996 17.01.1996 28.03.1996 29.11.1996 18.12.1996 27.03.1998 28.10.1998 15.12.1998 24.12.1998 02.08.1999 29.02.2000 30.10.2000 31.07.2002
US 3565791 A	23.02.1971	NINGUNO	
US 3791965 A	12.02.1974	BE 797818 A	05.10.1973
GB 2022131 AB	12.12.1979	BR 7902448 A SE 7903696 A AU 4445079 A JP 54142206 A DE 2818521 A FR 2424314 A ZA 7901361 A US 4252637 A IT 1119278 B	23.10.1979 28.10.1979 01.11.1979 06.11.1979 08.11.1979 23.11.1979 30.04.1980 24.02.1981 10.03.1986



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**